Ueber

a.

p-Amidophenyldihydrochinazolin.

b.

Einige Derivate des Bis-o-nitrobenzylhydroxylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Poller

aus Naila.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1894.

Zirndorf.
Buchdruckerei von J. Bollmann
1894.

Ueber

a.

p-Amidophenyldihydrochinazolin.

b.

Einige Derivate des Bis-o-nitrobenzylhydroxylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Poller

aus Naila.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1894.

Zirndorf.
Buchdruckerei von J. Bollmann
1894.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. C. Paal, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstanden ist, meinen verbindlichsten Dank für die mir in Rat und That gezeigte gütige Unterstützung auszusprechen, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das im Verlaufe dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0253

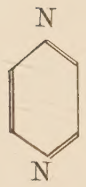
A.

Einleitung.

Unter den aromatischen Verbindungen nimmt die Klasse der stickstoffhaltigen Körper, zumal der Alkaloide, eine hervorragende Stelle ein. Das Ergebnis der Forschung, dass die letzteren Pyridinderivate sind, spornte zu zahlreichen Untersuchungen über die Verbindungen dieser in vieler Beziehung so interessanten und wichtigen Körper an. In der That wurde beispielsweise das Piperidin durch Reduktion von Pyridin, sowie Coniin = *a*-Normalpropylpiperidin aus *a*-Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt.

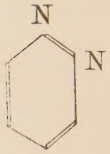
Bedeutend erweitert wurde dieses Gebiet, seitdem man die Möglichkeit erkannt hat, eine zweite Methingruppe im Pyridin und Chinolin durch Stickstoff zu ersetzen.

Je nach der Stellung der beiden Stickstoffatome leiten sich vom Pyridin drei Isomere ab. Man hat dieser Körperklasse den Namen „Diazine“ beigelegt und das Paradiazin = Pyrazin, das Metadiazin = Pyrimidin und das Orthodiazin = Pyridazin benannt.



Pyrazin.

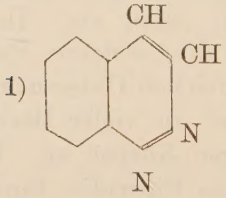
Pyrimidin.



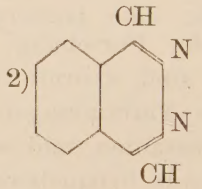
Pyridazin.

Die Möglichkeit, mehrere Methingruppen zu ersetzen, führte zu neuen Versuchen und es gelang, zahlreiche Derivate mit zwei und drei Stickstoffatomen in ein und demselben Kerne zu erhalten und auch deren denkbare Isomere zu isolieren.

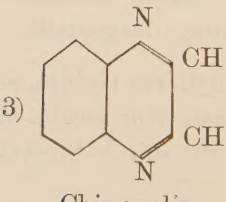
Ersetzt man im Naphtalin in demselben Kerne zwei Methingruppen durch Stickstoff, so sind der Theorie nach folgende Isomere möglich:



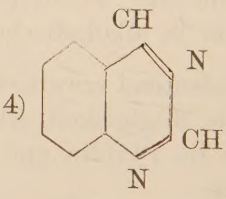
Cinnolin.



Phtalazin.



Chinoxalin

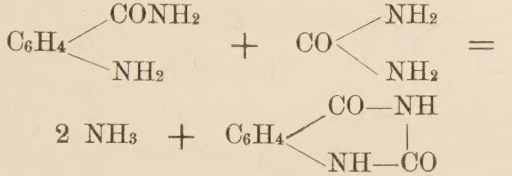


Chinazolin.

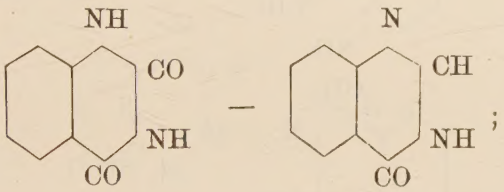
Das erste Derivat von dem letzten dieser isomeren Körper, dem Chinazolin, wurde von P. Griess[1]) durch Einleiten von Cyan in alkoholische o-Amidobenzoesäurelösung erhalten; erhitzt man mit Salzsäure, so

[1]) Ber. II, 415 und XI, 1985.

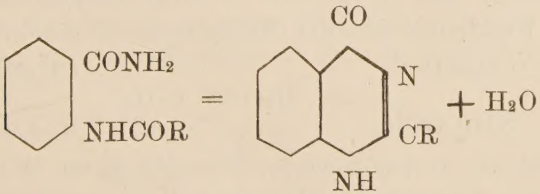
spaltet sich Alkohol ab und man erhält einen Körper, den Griess als Benzoylenharnstoff bezeichnete. Derselbe ist ein Diketotetrahydrochinazolin und kann auch aus o-Amidobenzamid durch Schmelzen mit Harnstoff gewonnen werden.



Durch verschiedene Umbildungen erhielt man ein Monoketodihydroprodukt daraus:



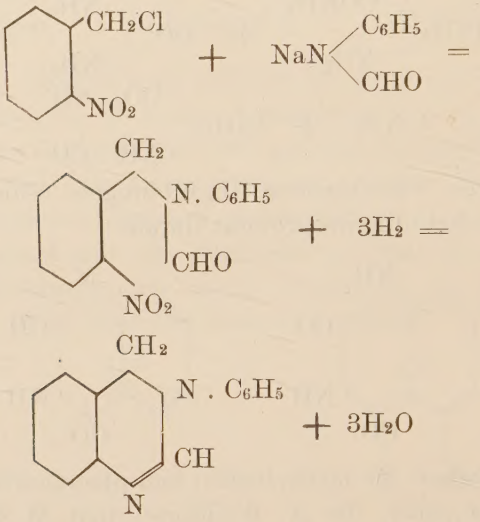
diesen stehen die methylierten und phenylierten Derivate sehr nahe, die A. Weddige[1]) und M. Körner[2]) durch Einführen von Säureradikalen in Amidobenzoesäure resp. deren Amid und nachfolgende Kondensation der Acidylamidobenzamide darstellten:



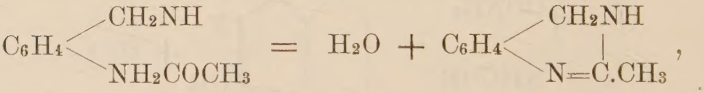
Die ersten Synthesen von sauerstofffreien Chinazolinen verdanken wir den Untersuchungen von C. Paal[3]) und M. Busch[3]), welche fanden, dass

[1]) Dies. Journ. II 31, p. 124 und 36, p. 141.
[2]) „ „ II 36, p. 155 und Ber. 20 Ref. 630.
[3]) Ber. XXII, 2683.

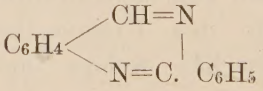
die Formyl- und Acetyl-verbindungen der o-Nitrobenzylamine bei der Reduktion nicht in die entsprechenden Amidobasen, sondern gleich unter Wasserabspaltung in Abkömmlinge des Chinazolins übergehen.



Dihydrochinazolin und Chinazolin erhält man nach Gabriel[1]) aus Acidylverbindungen des o-Amidobenzylamins durch Kondensation beim Destillieren; so gelangt man z. B. von o-Amidobenzylacetamid durch Kondensation zum Methylhydrochinazolin:



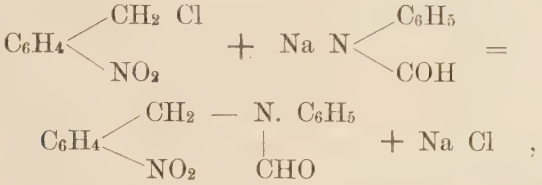
während aus o-Amidobenzylbenzamid unter Wasser- und H_2— Abspaltung Phenylchinazolin entsteht:



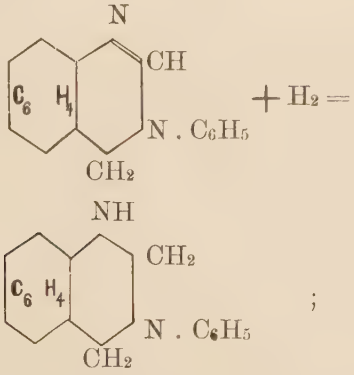
Analoge Acidylverbindungen entsehen nach C. Paal[2])

[1]) Ber. 23, 2808.
[2]) Ber. 22, 2683.

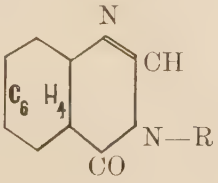
aus o-Nitrobenzylchlorid bei Einwirkung der Natriumverbindungen von Formaniliden:



welche bei der Reduktion infolge von Kondensation Phenyldihydrochinazoline bilden. In alcoholischer Lösung mit Natrium behandelt lagern sich zwei Wasserstoffatome an und man erhält z. B. Phenyltetrachinazolin



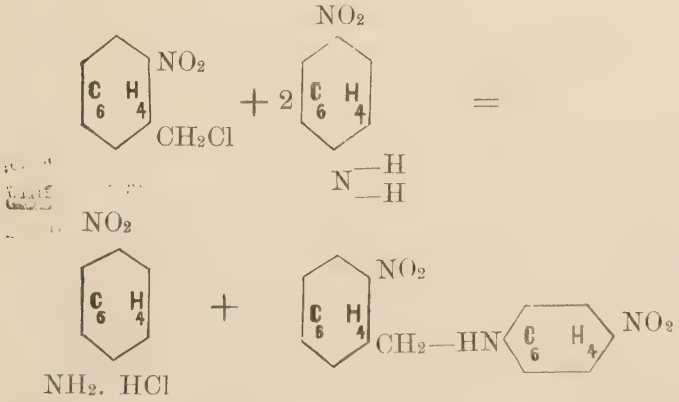
durch Oxydation gelangt man zu den Ketochinazolinen von der allgemeinen Zusammensetzung:



Es war nun die Aufgabe vorliegender Arbeit, auf dem von C. Paal und M. Busch gezeigten Wege der Synthese zu einem p-Amidophenyldihydrochinazolin zu gelangen. Ausgehend vom p-Nitranilin wurde durch Reduktion des mit o-Nitrobenzylchlorid erhaltenen und dann formylierten Kondensationsproduktes der gewünschte Körper erhalten und im Anschlusse hieran noch das entsprechende Tetrahydrochinazolin dargestellt. Die analogen Verbindungen mit m-Nitranilin wurden von Neuburger vor einigen Jahren dargestellt.

Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf p-Nitranilin.

Ein Molekül o-Nitrobenzylchlorid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Moleküle) p-Nitranilin und soviel Alkohol, als zur Lösung der beiden Componenten nötig war, am Rückflusskühler erhitzt, bis die nach 5—6 Stunden beginnende Ausscheidung sich nicht mehr vermehrte. Noch heiss goss man in ein Gemisch, bestehend aus 1 Theil Salzsäure und 3 Teilen Wasser, kochte verschiedene Male mit Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert worden war, aus, um überschüssiges p-Nitranilin und durch die Reaktion entstandenes salzsaures p-Nitranilin zu entfernen. Von unverändertem o-Nitrobenzylchlorid befreite man durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol (1 Theil Wasser u. 3 Teile Alkohol) und trocknete schliesslich auf dem Thonteller. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das erhaltene Produkt besteht aus:

o-Nitrobenzyl-p-nitranilid. $C_{13}H_{11}N^{3}O_4$

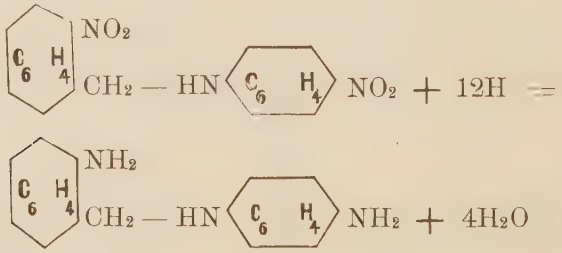
Dasselbe stellt im getrockneten und gereinigtem Zustande ein gelbes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, leichter in Amylalkohol und Eisessig, welch letzterem man einige Tropfen Wasser zugibt, um Acetylierung zu vermeiden, löslich ist. Krystallisiert aus Eisessig, sowie Amylalkohol in gelbroten, bronzeglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Analyse: 0,1508 gr Substanz gaben 0,315 gr CO_2 und 0,066 H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$	Gefunden:
C 57,14 %	56,96 %
H 4,03 %	4,64 %

o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin. $C_{13}H_{15}N_3$.

Das o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin entsteht durch Reduktion aus o-nitrobenzyl-p-nitranilid nach folgender Gleichung:



Das o-nitrobenzyl-p-nitranilid wurde in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Derselbe muss langsam und in kleinen Portionen zugegeben werden; ebenso ist sehr darauf zu achten, dass die Temperatur bei der Reduktion 40° nicht übersteigt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich einige Tropfen der Flüssigkeit in Wasser auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure klar lösen. Hierauf wurde filtrirt, mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgezogen. Beim Ver-

dunsten des Aethers scheidet sich das o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin aus. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, jedoch tritt sehr bald Farbenumschlag durch Oxydation ein; ferner ist es leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroin. Zur Reinigung wurde die Base aus Benzol-Ligroin umcrystallisiert. Gelblich weisse Blättchen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 114° gefunden.

Analyse: 0,1002 gr Substanz gaben 0,2685 gr CO_2 und 0,0665 gr H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3$	Gefunden:
C 73,23 %	73,05 %
H 7,04 %	7,38 %

0,1192 gr Substanz gaben 20 Ccm N bei 14° und 746 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 19,71 %	19,37 %

Löst man das o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und versetzt mit einigen Tropfen Eisenchlorid, so tritt intensive Blaufärbung (Methylenblaubildung) ein.

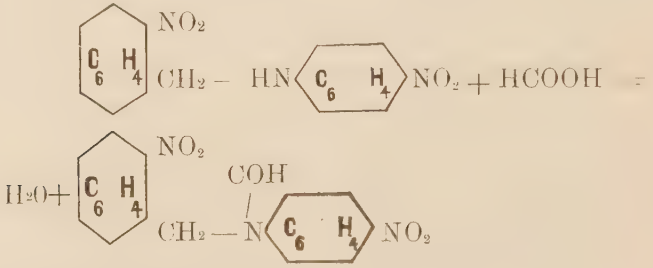
Das salzsaure und oxalsaure Salz erwiesen sich als unbeständige, rasch sich zersetzende Verbindungen.

Einwirkung von Ameisensäure auf o-Nitrobenzyl-p-nitranilid.

Man erhitzte o-Nitrobenzyl-p-nitranilid mit der achtfachen Menge Ameisensäure vom spez. Gew. 1,20 vier Stunden lang am Rückflusskühler unter Zugabe einiger Platinschnitzel, um das starke Stossen und oftmalige Aufschäumen zu vermindern. Meistens krystallisiert beim Erkalten der grösste Teil der gebildeten Verbindung aus. Der Rest wird durch Eingiessen in Wasser gewonnen, wobei sich das Produkt als flockiger, teilweise mit Harz verunreinigter Nieder-

schlag abscheidet. Infolge einer beim Erhitzen oftmals eintretenden Ueberschmelzung kommt es öfters vor, dass die Flüssigkeit vollständig erkaltet, ohne dass die Krystallisation beginnt. In diesem Falle tritt durch Impfen mit einigen Krystallen die Abscheidung des gelösten Körpers rasch ein.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Der entstandene Körper ist demnach:

o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilid. $C_{14}\ H_{11}\ N_3\ O_5$

Das Rohprodukt besteht aus einer bräunlichen Krystallmasse. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in Eisessig. Durch öfteres Umcrystallisieren aus Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt wurde, ist das Rohprodukt leicht zu reinigen. Krystallisiert aus Alkohol in gelblich grauen Nadeln, aus Eisessig in Nadeln oder grösseren, körnigen Krystallen. Ausbeute fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 155—156°.

Reduktion des o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilides.

Die Reduktion wurde auf verschiedene Weise versucht; mit Zinkstaub und Eisessig, Zink und Salzsäure gelangte man zu keinem Resultat. Am besten trat die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung ein. Da sich die Formylverbindung ziemlich beständig erwies, war es vorteilhaft, diesselbe feingepulvert zu verwenden. Die Reduktion

ging unter starker Erwärmung und allmählicher Lösung der Formylverbindung vor sich. Die Salzsäure muss, um grössere Verluste zu vermeiden, langsam und in kleineren Portionen zugegeben werden. Ist vollständige Lösung der Formylverbindung eingetreten, dann ist die Reaktion beendigt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit, besonders nach dem Impfen mit einigen Krystallen das **Zinndoppelsalz des salzsauren p-Amidophenyldihydrochinazolins** $C_{14}H_{13}N_3.(HCl.SnCl_2)_2$ in gelblich weissen Nadeln oder Blättchen aus. In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, unlöslich in Aether.

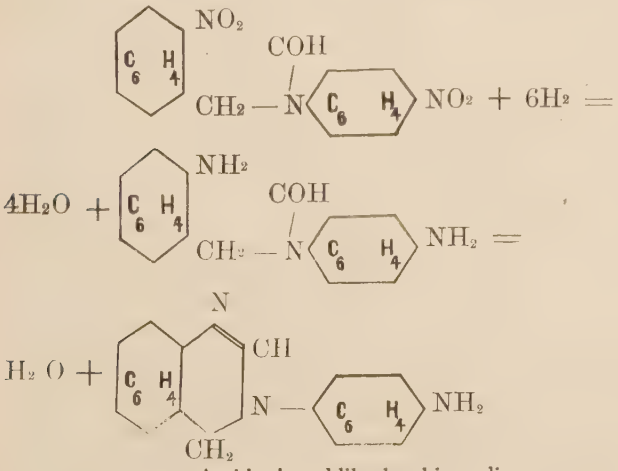
Der Schmelzpunkt liegt bei 242° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,121 gr Substanz gaben 0,0546 gr SnO_2

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3Sn_2Cl_6$	Gefunden:
Sn 35,02 %	35,05 %

Bei der Reduktion geht das o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilid in die Amidoverbindung über, sodann durch sofortige Wasserabspaltung und Ringschliesung in die Chinazolinverbindung. Der Vorgang kann durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden:



p-Amidophenyldihydrochinazolin.

p-Amidophenyldihydrochinazolin $C_{14}H_{13}N_3$

Das Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelammon zerlegt. Es erwies sich gegen Schwefelammon als ziemlich beständig und musste daher, wie folgt, behandelt werden. Das Zinndoppelsalz wurde mit wenig Schwefelammon innig verrieben, eine halbe Stunde stehen gelassen, abfiltrirt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Der erhaltene, getrocknete Niederschlag wurde nochmals mit Schwefelammon verrieben und eine halbe Stunde lang auf 70—80° erwärmt. Die vollständige Zerlegung des Doppelsalzes tritt erst bei der zweiten Behandlung mit Schwefelammon ein. Das Ende der Zersetzung ist erkenntlich an der helleren Farbe und der flockigeren Beschaffenheit des vorher dichteren Niederschlages. Man filtrirte ab, wusch mit Wasser nach, bis das anhaftende Schwefelammon entfernt war und kochte den getrockneten Rückstand mit wenig absolutem Alkohol aus. Die Base wird am besten aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung, nochmaliges Aufkochen, in gefiederten, aneinander gereihten Nadeln von gelblicher Farbe erhalten. Das p-Amidophenyldihydrochinazolin ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Säuren, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Essigäther, Ligroin. Die Base ist in Lösung lichtempfindlich und färbt sich nach einiger Zeit rot.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2322 gr Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,641 gr CO_2 und 0,131 H_2O.

0,1948 gr Substanz gaben 32,6 Ccm. N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$	Gefunden:
C 75,34 %	75,36 %
H 5,83 %	6,48 %
N 18,83 %	18,68 %

Chlorwasserstoffsaures p-Amidophenyldihydrochinazolin $C_{14}H_{13}N_3$. 2 HCl

wurde erhalten durch Auflösen der Base in Salzsäure oder durch Lösen der Base in Alkohol und Versetzen mit der nötigen Menge Salzsäure. Krystallisiert in feinen, weissen Nadeln, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Das Salz beginnt sich bei 230° dunkler zu färben, bei 250° tritt vollständige Zersetzung ein. Es verändert bei längerem Liegen an der Luft, rascher in Lösung, seine Farbe. (Rotfärbung.)

Chlorbestimmung:

0,1408 gr getrocknete Substanz gaben 0,1344 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3.2HCl$	Gefunden:
HCl 24,66 %	24,27 %

0,251 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,523 gr CO_2 und 0,1232 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$. 2HCl	Gefunden:
C 56,75 %	56,57 %
H 5,00 %	5,45 %

Platindoppelsalz des salzsauren p-Amidophenyldihydrochinazolins $C_{14}H_{13}N_3$. 2HCl. $PtCl_4$

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen des Chlorhydrates der Base in Wasser und Versetzen mit Platinchlorid als gelber Niederschlag, der sich unter der Loupe crystallinisch erwies. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Plattindoppelsalz unter Abscheidung von Platin. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, selbst in der Wärme, schwer löslich in heisser, alkoholischer Salzsäure. Zersetzt sich bei 220° unter Schwarzfärbung.

Die Analyse ergab:

0,2614 gr Substanz gaben 0,0796 gr Pt.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$ $PtCl_6$	Gefunden:
Pt 30,81 %	30,45 %

Golddoppelsalz des salzsauren p-Amidophenyldihydrochinazolins.

Dieses bildet sich beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid und stellt einen dunkelgelben Niederschlag dar, der sich sehr rasch, namentlich beim Erwärmen, in Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Gold zersetzt.

p-Amidophenyldihydrochinazolinpikrat. $C_{14}H_{13}N_3$. $2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieses Salz entsteht durch Mischen einer alcoholischen Lösung der Base mit einer alcoholischen Lösung von Pikrinsäure und bildet einen gelben Niederschlag. Derselbe wurde anfangs mit kaltem Alkohol, sodann mit Aether ausgewaschen. Das Pikrat ist unlöslich in Aether, Chloroform, etwas löslich in Essigäther, Benzol, Wasser. Aus Eisessig, in dem es mässig löslich ist, krystallisiert es in zu Büscheln angeordneten, seidenglänzenden Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 199°

Analyse: 0,1358 gr Subbstanz gaben 22 Ccm N bei 19° Temperatur und 744 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_9O_{14}$	Gefunden:
N 18,50 %	18,22 %

p-Amidophenyldihydrochinazolinoxalat.

$C_{14}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$.

Durch Eintragen einer concentrirten alcoholischen Lösung der freien Base in alcoholische Oxalsäurelösung, letztere im Ueberschuss, entsteht dieses Salz. Es bildet sofort einen weissen, crystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt und durch Nachwaschen mit absolutem Aether von überschüssiger Oxalsäure befreit wurde. Das Oxalat ist leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigäther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 237°.

Bei der Verbrennung des trockenen Salzes gaben 0,1304 gr Substanz: 0,2958 gr CO_2 und 0,0566 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$	Gefunden:
C 61,84 %	61,86 %
H 4,79 %	4,83 %

p-Amidophenyldihydrochinazolinbromhydrat. $C_{14}H_{13}N_3.2HBr$.

Wird dargestellt durch Versetzen der Base mit der nötigen Menge Bromwasserstoffsäure und Krystallisation aus Wasser oder durch Lösen des ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Salzes in Alkohol unter Zusatz von Wasser und Ueberschichten mit Aether. Krystallisiert in feinen, schwach rötlich weissen Nadeln. In Wasser und Mineralsäuren leicht löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

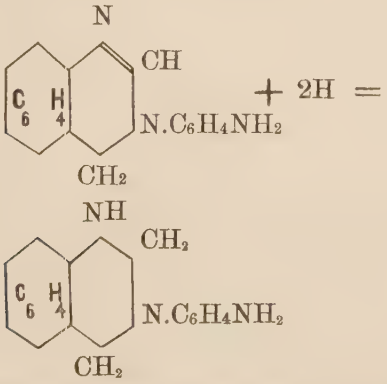
Bei 261° tritt Zersetzung ein.

0,122 gr Substanz gaben 0,1184 AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3.2HBr$.	Gefunden:
HBr 42,08 %	41,72 %

p-Amidophenyltetrahydrochinazolin. $C_{14}H_{15}N_3$

Das p-Amidophenyldihydrochinazolin ist im Stande, bei der Reduktion noch zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen; es bildet sich so das entsprechende Tetrahydrochinazolin.



Diese Base entsteht aus dem Dihydrochinazolin durch Wasserstoff im Entstehungszustande, indem

man letzteres in alcoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Die Dihydrobase wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und Natrium im Ueberschuss allmählich eingetragen. Nach einiger Zeit veränderte sich die Farbe, die Flüssigkeit ging in eine weisse, breiartige Masse über. Um etwa vorhandenes metallisches Natrium zu entfernen, wurde mit Wasser zersetzt. Die klumpige, breiartige Masse blieb ausgeschieden. Man verdünnte mit Wasser und liess einige Stunden stehen. Der abfiltrirte Niederschlag wurde aus Essigäther-Ligroin umcrystallisiert. Gelbe, glänzende Nadeln. Die Tetrabase ist leicht löslich in Essigäther, Alkohol, sehr schwer löslich in Aether Benzol, Chloroform, unlöslich im Ligroin. Bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol tritt Rotfärbung ein.

Der Schmelzpunkt wurde bei 134° gefunden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2196 gr Substanz gaben 0,6008 CO_2 und 0,1419 H_2O

0,1458 gr Substanz gaben 24,4 Ccm N bei 20° Temperatur und 742 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden:
C 74,66 %	74,63 %
H 6,67 %	7,14 %
N 18,67 %	18,69 %

Platindoppelsalz des p-Amidophenyltetrahydrochinazolinchlorhydrates

$C_{14}H_{15}N_3$. 2HCl. $PtCl_4$

Dieses Salz entsteht beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Tetrabase mit Platinchlorid als brauner Niederschlag, der sich sofort zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures p-Amidophenyltetrahydrochinazolin.

$C_{14}H_{15}N_3$. 2HCl.

wird erhalten beim Versetzen der Base mit der entsprechenden Menge alcoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether. Entsteht als weisser, flockiger Niederschlag, der sofort an der Luft verharzt.

Ebenso unbeständig ist das Pikrat des p-Amidophenyltetrahydrochinazolins, so dass es unmöglich ist, die Salze zu analysieren.

B.

Einleitung.

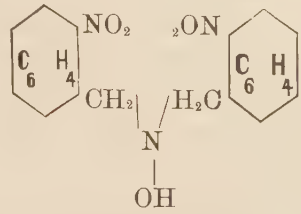
Die Untersuchungen über aromatische und fette Diamine legten Eug. Lellmann und C. Stickel[1]) den Gedanken nahe, solche Diamidobasen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, die eine Amidogruppe im Kern, die andere in der Seitenkette enthalten. Die einfachsten Verbindungen dieser Art würden die drei isomeren Benzylendiamine

$C_6H_4NH_2$
|
CH_2NH_2 sein. Bis jetzt gelang es jedoch nicht, dieser Substanzen habhaft zu werden. Bei der Wiederholung der Versuche von Strakosch[2]), der Ammoniak auf p-Nitrobenzylchlorid einwirken liess, erhielten Eug. Lellmann und C. Stickel wie der erstere ebenfalls nur die sekundäre und tertiäre Base. (Di-p-nitrodibenzylamin). Durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf o-Nitrobenzylchlorid erhält man fast ausschliesslich o-Trinitotribenzylamin $(C_6H_4.NO_2CH_2)_3N$. Gabriel und Robert Jansen[3]) versuchten durch alcoholisches Ammoniak und o-Nitrobenzylchlorid die primäre Base o-Nitrobenzylamin zu erhalten. Es ergab sich, dass in diesem Falle hauptsächlich die sekundäre Base neben kleineren Mengen der primären auftritt. Es ist Di-o-nitrodibenzylamin $(NO_2C_6H_4CH_2)_2NH$. Die nahe Beziehung und Aehnlichkeit des Hydroxylamins mit Ammoniak liessen die Möglichkeit wahrscheinlich erscheinen, vielleicht durch diesen Körper zu primären

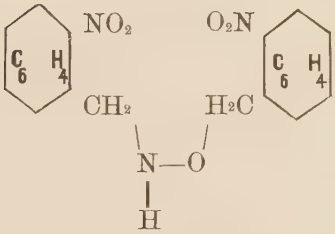
[1]) Ber. 19,1604.
[2]) „ VI,1056.
[3]) „ 24,3093.

Basen zu gelangen, die wegen ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit von Werth wären.

Jedoch hat sich auch in diesem Falle durch das Experiment erwiesen, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Nitrobenzylchlorid, wie bei den Versuchen von Gabriel sich das Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin bildet, dem folgende Formel:



oder



zukommen kann. Es war nicht möglich, eine Entscheidung zu treffen, welche von den beiden Formeln dem dargestellten und später beschriebenen Körper zukommt, da in beiden Fällen Acetylierung möglich ist und die Spaltung des Körpers mit Salzsäure keinen Beweis lieferte. Ausserdem gelang es noch eine Amidoverbindung darzustellen.

Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin. $C_{14}H_{13}N_3O_5$.

Ein Molekül salzsaures Hydroxylamin liess man auf ein Molekül o-Nitrobenzylchlorid einwirken. Das salzsaure Hydroxylamin wurde zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge kohlensaures Natrium zugegeben, um freies Hydroxylamin zu erhalten. Hat die Kohlensäureentwicklung nachgelassen, so fügt man das o-Nitrobenzylchlorid in Alkohol gelöst zu und erhitzt vier Stunden lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten gab man in die dreifache Menge Wasser, brachte den erhaltenen Niederschlag auf ein Filter und wusch mit Wasser aus. Hierauf wurde aus Alkohol umcrystallisiert. Das erhaltene Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Aus letzterem crystallisiert es in grossen, gelben, durchscheinenden Krystallen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 134°.

0,1062 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,2152 gr CO_2 und 0,0484 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_5$	Gefunden:
C 55,44 %	55,18 %
H 4,29 %	4,99 %

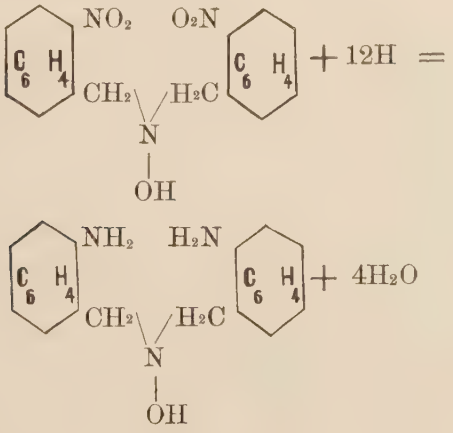
Salzsaures Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin. $C_{14}H_{13}N_3O_5$. HCl wurde erhalten durch Auflösen von Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin in Alkohol und Zusetzen der berechneten Menge Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen Nadeln aus, die sehr bald ihre Form verlieren und sich als weisser Niederschlag am Boden absetzen. Man brachte auf ein Filter und wusch mit salzsäurehaltigem Alkohol, zuletzt absolutem Aether aus. Das Salz dissociirt sehr rasch, so dass trotz mehrfacher Versuche und raschen Arbeitens keine Chlorbestimmung das gewünchte Resultat ergab.

Bis-o-amidobenzylhydroxylamin. $C_{14}H_{17}N_3O$.

Die Reduktion des o-Nitrobenzylhydroxylamins

wurde auf verschiedene Weise versucht. Reduktionen mit Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure, sowie mit Schwefelwasserstoff waren ohne Erfolg. Am besten gelingt, obwol die Ausbeuten gering sind, die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Mann löst das o-Nitrobenzylhydroxylamin in Eisessig, verdünnt mit einigen Tropfen Wasser und gibt portionenweise Zinkstaub zu. Die Reduktion muss rasch und bei niederer Temperatur ausgeführt werden, da leicht harzig schmierige Produkte gebildet werden. Die Flüssigkeit wurde vom Zinkstaub abfiltrirt, das mit Wasser verdünnte Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb der gewünschte Körper, von gebildeten schmierigen Produkten verunreinigt, zurück. Der Grund, warum die Reduktion so geringe Ausbeuten liefert, konnte trotz mannigfacher Versuche nicht ermittelt werden. Die Verbindung kann aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin umcrystallisiert werden. Gelblich weisse Blättchen oder seidenglänzende Nadeln. Leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether löslich, unlöslich in Wasser, Ligroin.

Der Vorgang verläuft, wie folgt:



Bei der Verbrennung gaben 0,1292 gr Substanz 0,3284 CO_2 und 0,0824 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3O$	Gefunden:
C 69,13 %	69,27 %
H 6,99 %	7,04 %

Bis-o-nitrobenzylacetylhydroxylamin. $C_{16}H_{15}N_3O_6$.

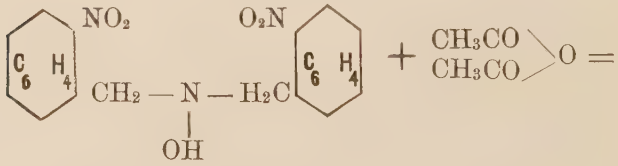
Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin wurde mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Steigerohr gekocht, nach dem Erkalten die Säure durch Auswaschen mit Wasser entfernt, das erhaltene Produkt mit etwas Alkohol nachgespült und aus Benzol umcrystallisiert. Dasselbe ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas schwer in Alkohol, kaum in Aether und Ligroin.

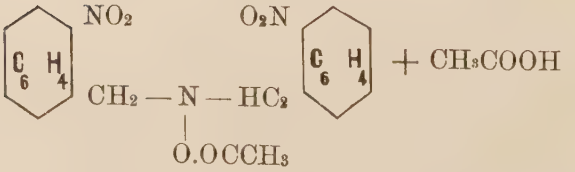
Der Schmelzpunkt liegt bei 134°

Bei der Analyse gaben 0,2342 gr Substanz: 0,4802 gr CO_2 und 0,1086 gr H_2O.

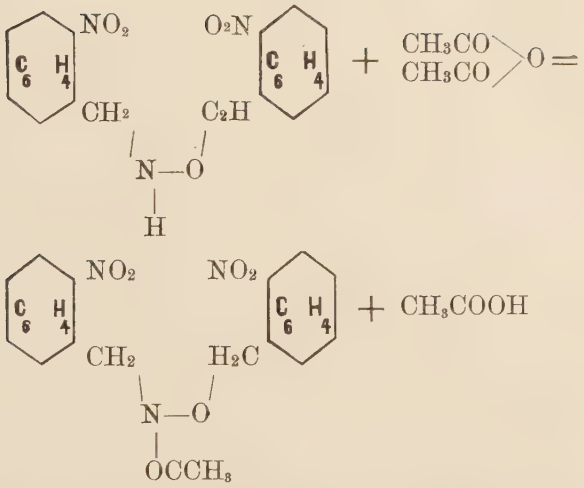
Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_6$	Gefunden:
C 55,65 %	55,87 %
H 4,35 %	5,19 %

Der Vorgang ist folgender:





oder:



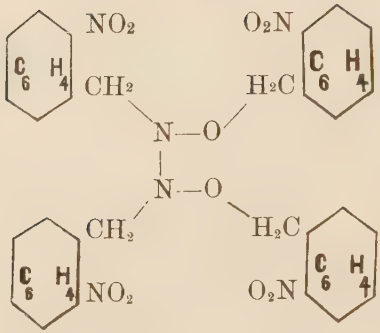
Ein Versuch durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin zu einem Harnstoffderivat zu gelangen, blieb erfolglos; ebenso führte die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Bis-o-amidobenzylhydroxylamin zu keinem Resultat.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin.

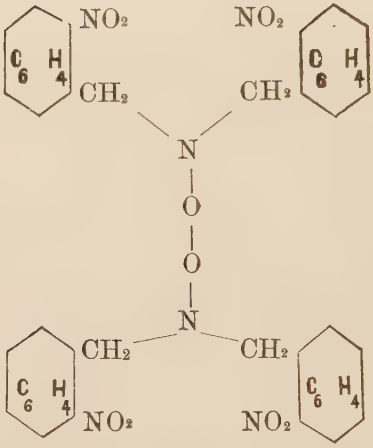
Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Salzsäure in salzsaures Salz übergeführt. Auf dieses liess man sogleich, da es leicht dissociirt, eine wässrige Lösung von Natriumnitrit, die nach und nach zugesetzt wurde, einwirken. Es fand heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung statt. Die Einwirkung der salpetrigen Säure muss bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, da sich leicht ölige Produkte bilden. Es schied sich allmählich eine gelbe Masse ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol krystallisiert wurde. Feine, gelbe, glänzende Nadeln.

Schmelzpunkt 150°.

Die Wirkung der salpetrigen Säure scheint eine oxydierende zu sein und es entsteht ein Körper, dem nach den Resultaten der Analysen folgende Constitution zukommt:



oder:



Bei der Verbrennung gaben I. 0,129 gr Substanz:
0,2666 gr CO_2 und 0,049 H_2O
II. 0,249 gr Substanz gaben:
0,5146 gr CO_2 und 0,0946 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{12}N_3O_5$	I.	II.
C 55,62 %	56,35 %	56,38 %
H 3,97 %	4,18 %	4,21 %

I. 0,1656 gr. Substanz gaben
20,8 Ccm N bei 13° und 743 mm.
II. 0,1824 gr Substanz gaben
23,1 Ccm N bei 18° und 740 mm.
III. 0,1606 gr Substanz gaben
20,6 Ccm N bei 21 und 743 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{14}H_{12}N_3O_5$	I.	II.	III.
N 13,9 %	14,3 %	14,23 %	14,28 %

Tetra-o-nitrobenzyldihydroxylamin.

Versuche diesen Körper durch Zinkstaub und Eisessig, Zinkstaub und Salzsäure zu reduzieren. führten immer zu harzigen Produkten.

Lebenslauf des Verfassers.

Verfasser ist zu Naila (Oberfranken) am 17. März 1867 geboren, protestantischer Confession, besuchte die Volksschule zu Bamberg, die Lateinschule und beziehungsweise das Gymnasium zu Bamberg und Nürnberg, widmete sich dem Apothekerfach und bezog die Universität zu Erlangen. Nach daselbst bestandenem, pharmazeutischen Staatsexamen setzte er seine Studien in der Chemie an derselben Universität fort und wurde daselbst nach vorausgegangener Prüfung in der Chemie als Hauptfach, in der Botanik und Physik als Nebenfächern, zum Doktor promovirt.